

University of Groningen

A diffuse x-ray scattering diffractometer

Lamfers, Henk-Jan

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1997

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Lamfers, H-J. (1997). *A diffuse x-ray scattering diffractometer*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. [S.n.].

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

In een stof in vaste toestand hebben de atomen en/of moleculen een min of meer vaste positie. In het onderzoek naar de eigenschappen van de vaste stof is kennis van de manier waarop deze stof is opgebouwd uit atomen daarom essentieel. Een bijzondere vorm van de vaste stof is het kristal. De meest in het oog springende eigenschap van een kristal is dat het begrensd wordt door vlakken (facetten). Hieruit ontstaat al in de achttiende eeuw het idee dat een kristal een bouwwerk is van kleine, identieke en netjes gestapelde blokken, de eenheidscellen. In 1912 wordt door Von Laue ontdekt dat röntgenstralen door een kristal worden afgebogen, de zogenaamde röntgendiffractie. Met deze ontdekking ontstaat een heel nieuw onderzoeksgebied binnen de kristallografie; het wordt nu mogelijk ook het inwendige van een kristal te onderzoeken. In het röntgendiffractie-experiment wordt het kristal in een bundel röntgenstralen geplaatst. Wanneer de oriëntatie van het kristal ten opzichte van de bundel juist is, wordt een deel van de invallende straling afgebogen over een specifieke hoek. Deze afgebogen bundel leidt vervolgens tot een scherpe piek in het afbuigingspatroon, de Bragg-reflectie. Er zijn meerdere combinaties van kristaloriëntatie en afbuigingshoek die zo'n Bragg-reflectie opleveren. Van een groot aantal van deze combinaties wordt de precieze afbuigingshoek en kristaloriëntatie met de bijbehorende intensiteit van de afgebogen bundel gemeten. Op basis hiervan kunnen de afmetingen van de eerder genoemde eenheidscel en de posities van de atomen binnen de cel worden berekend.

In bovenstaande interpretatie van het diffractie-experiment wordt verondersteld dat de atomen in iedere eenheidscel identiek geordend zijn, maar in werkelijkheid bestaat een kristal uit een verzameling eenheidscellen met niet steeds dezelfde inhoud en structuur. Het bovengenoemde experiment levert alleen de gemiddelde atoomstructuur van het kristal, in veel gevallen geeft die een voldoende nauwkeurige beschrijving van het kristal. Wanneer de wanorde in het kristal echter groot is, moeten naast de gemiddelde structuur ook afwijkingen in beschouwing worden genomen. Afwijkingen van het gemiddelde, in de vorm van verplaatsingen van atomen uit hun evenwichtsposities of gedeeltelijke vervanging van het ene atoomtype door het andere, worden bij gewone diffractie-experimenten niet direct aangetoond. De posities van de atomen kunnen bijvoorbeeld afwijken van het gemiddelde als gevolg van het feit dat ze onderhevig zijn aan temperatuurbewegingen of als gevolg van een zich aankondigende fase-overgang. Wanorde in een kristal veroorzaakt een diffuse, meestal zwakke, intensiteitsverdeling in het afbuigingspatroon, naast de eerder genoemde scherpe Bragg-reflecties. Uit het diffuse afbuigingspatroon kan worden

berekend hoe groot en van welke aard de afwijkingen van de gemiddelde structuur zijn. Verder kan de invloed worden berekend die de afwijking van een bepaald atoom op zijn buuratomen heeft. Mogelijk kunnen ook de oorzaken van de aanwezige wanorde worden vastgesteld. Een inleiding in de principes van de eenkristalröntgendiffractie en de diffuse röntgenverstrooiing wordt gegeven in hoofdstuk 1 van dit proefschrift.

Om het bovengenoemde diffuse afbuigingspatroon efficiënt te kunnen meten is een speciale diffractometer ontwikkeld, vandaar dat de titel van dit proefschrift luidt: *A diffuse x-ray scattering diffractometer*. Het diffuse afbuigingspatroon is in tegenstelling tot de scherpe Bragg-reflecties meestal zwak en bovendien spreidt het zich uit over een groot hoekgebied. Het ontwikkelde instrument is uitgerust met een zogenaamde eendimensionale plaatsgevoelige detector, die meerdere afgebogen röntgenbundels tegelijk kan opnemen. Hierdoor kan tijdens een diffuse verstrooiingsexperiment een belangrijke tijdswinst worden behaald ten opzichte van een normale diffractometer, die maar één bundel tegelijk kan meten. De beschrijving van het instrument en de ontwikkeling van besturingssoftware, meetprocedures en meetstrategie zijn de onderwerpen van de hoofdstukken 4 en 5. Hoofdstuk 6 geeft een beschrijving van een testexperiment voor de nieuw ontwikkelde diffractometer.

Naast het werk aan instrumentatie en meetmethoden is een aantal röntgenverstrooiingsexperimenten verricht aan verschillende kristallen. Ten eerste zijn kristallen bestaande uit de verbinding van het organische molecuul bis(methyl)ethyleendithiotetrathiafulvaleen en goud-di-iodide onderzocht met normale (Bragg-)röntgendiffractie en diffuse verstrooiing. De dominant aanwezige diffuse verstrooiing is gelocaliseerd in diffuse vlakken. De kristalstructuur is van het type kolomcomposiet en bestaat uit twee delen: de organische moleculen vormen een driedimensionaal netwerk met kanalen in één richting en het goud-di-iodide vormt eendimensionale ketens binnen de kanalen. Het organische netwerk is goed geordend, evenals het goud-di-iodide binnen één keten, maar de ordening tussen verschillende ketens is niet volledig. Het is mogelijk dat atomen van naburige ketens ten opzichte van elkaar zijn verschoven in de ketenrichting. Dit type wanorde is de verklaring voor de aanwezigheid van de diffuse vlakken. Een gedetailleerde studie naar de wanordelijke structuur van de verbinding wordt beschreven in de hoofdstukken 2 en 3. Bovendien is de testmeting met de nieuwe diffractometer ook verricht met een kristal van deze verbinding; met dit experiment is aanvullende informatie over de structuur verkregen.

Ten slotte zijn de kristalstructuren van een aantal groep-VIIB (rhenium en technetium) overgangsmetaaldichalcogeniden (zwavel en seleen) bepaald met normale röntgendiffractie. Het zijn lagenverbindingen, waarbij één sandwich is opgebouwd uit drie atoomlagen van achtereenvolgens chalcogeen, overgangsmetaal en chalcogeen met onderling covalente bindingen. Het kristal bestaat uit een stapeling van deze sandwiches, waarbij de

sandwiches bij elkaar worden gehouden door relatief zwakke vanderwaalskrachten. Als gevolg van de elektronenconfiguratie van het overgangsmetaal treedt er metaal-metaal-binding op binnen iedere atoomlaag van het overgangsmetaal; hierbij vormen de overgangsmetaalatomen zogenaamde diamantketens. In hoofdstuk 7 wordt een beschrijving gegeven van de diffractie-experimenten met de bijbehorende resultaten.